



Рисунок 1. Температурные зависимости общей проводимости  $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$

Установлен смешанный ионно-электронный тип проводимости  $\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ . В сухой атмосфере на воздухе преобладает электронная проводимость  $p$ -типа ( $t_{\text{ион}} \sim 0.17$ ). Во влажной атмосфере вклад ионной составляющей возрастает и при низких ( $< 550^\circ\text{C}$ ) температурах преобладающий вклад вносит ионная составляющая проводимости (при  $520^\circ\text{C}$   $t_{\text{ион}} = 0.57$ ).

*НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол\_а.*

### ВЛИЯНИЕ ОКСОАНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

*Плеханов М.С., Ветлугина А.Ю., Белова К.Г., Анимица И.Е.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Последовательное развитие и реализация концепции водородной энергетики стимулирует активный поиск высокотемпературных протонных проводников. Среди соединений данного класса большой интерес представляют кислород-дефицитные фазы со структурой перовскита или производной от нее, так как необходимым условием для появления протонной проводимости является наличие вакансий кислорода, за счет

которых вода внедряется в структуру и происходит образование протонных дефектов.

Недавно в литературе были описаны методы оксоанионного допирования браунмиллеритов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$  [1, 2]. Полученные твердые растворы  $\text{Ba}_2\text{M}^{+3}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{5+x}$  характеризовались достаточно высокими значениями кислородной проводимости в сухой атмосфере и появлением значительного протонного вклада проводимости при смене влажности.

Ранее на кафедре неорганической химии УрФУ были проведены комплексные исследования протонного проводника  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  со структурой двойного перовскита. Модифицирование этого сложного оксида путем оксо-анионного замещения может улучшить их транспортные характеристики за счет изменения энергетики связи металл-кислород. В связи с этим для  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  было проведено допирование в катионной В-подрешетке, при котором часть позиций ионов  $\text{Nb}^{+5}$  замещена на группы  $[\text{PO}_4]$ .

Исследуемые образцы были получены по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры в интервале 600-1300°C.

Рентгенографически установлено, что полученные составы  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}[\text{PO}_4]_x\text{O}_{11-4x}$  являются однофазными при  $0 \leq x \leq 0.4$  и характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Термогравиметрические и масс-спектроскопические исследования показали, что составы способны к поглощению воды из газовой фазы. Рассчитаны степени гидратации.

Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=10^{-5}$  атм, влажная атмосфера  $p\text{H}_2\text{O}=0.02$  атм). Показано, что электропроводность допированных составов превышает значения недопированного  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ . Показана чувствительность проводимости к повышению влажности атмосферы. Проведена оценка протонной проводимости.

1. J. F. Shin, K. Joubel, D. C. Apperley and P. R. Slater. Synthesis and characterization of proton conducting oxyanion doped  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$  //Dalton Trans. 2012. V.41. P.261-266

2. J. F Shin, A. Orera, D.C. Apperley and P.R. Slater. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Journal of Materials Chemistry. 2011. V.21 (3). P.874-879

*Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234мол\_а.*